第30卷 第5期 材 料 研 究 学 报 Vol. 30 No. 5
2016 年 5 月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH May 2016

水热法制备二氧化铈纳米空心球及其吸附性能研究*

张 姣 江学良 余 露 陈江涛

(武汉工程大学材料科学与工程学院 武汉 430073)

摘 要 用六水硝酸铈($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)作为铈源, 以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为表面活性剂, 在乙二醇的水溶液中通过水热法制备了单分散、粒径较均一的CeO_2纳米空心球。利用傅立叶转换红外分析(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射(XRD)、X射线能谱(XPS)、N_2等温吸附-解吸及紫外-可见光谱(UV-Vis)来表征CeO_2纳米空心球并研究其吸附性能。结果表明, 水热法制备的CeO_2空心球是由立方萤石结构的纳米颗粒组装成的介孔中空材料, 孔径分布窄, 尺寸约为3~5 nm, 空心球的直径约为400 nm, 壁厚30 nm左右, 空心球的BET比表面积为76.86 $m^2 \cdot g^{-1}$。讨论了CeO_2空心球的制备机理, 所制备的CeO_2空心球对重铬酸钾溶液的吸附率可达到70%, 约为CeO_2粉末的3倍。

关键词 金属材料, CeO_2纳米空心球, 水热法, 吸附性能

分类号 TB383 文章编号 1005-3093(2016)05-0365-07

Ceria Hollow Nanospheres Synthesized by Hydrothermal Method and Their Adsorption Capacity

ZHANG Jiao JIANG Xueliang** YU Lu CHEN Jiangtao

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

*Supported by National Natural Science Foundation of China No.51273154, the Natural Science Foundation of Hubei No. 2011CBD220, the Graduate Student Education Innovation Foundation of Wuhan Institute of Technology No. CX2014064.

Manuscript received August 4, 2015; in revised form September 8, 2015.

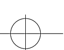
**To whom correspondence should be addressed, Tel: 15802730640, E-mail: sjtujxl@163.com

ABSTRACT Uniform-sized and monodisperse ceria (CeO_2) hollow nanospheres were synthesized in a ethylene glycol aqueous solution with cerium nitrate hexahydrate ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) as cerium sources and polyvinylpyrrolidone (PVP) as surfactant. The synthesized products were characterized by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray photoelectron spectrum (XPS), X-ray diffraction (XRD), N_2 adsorption - desorption and UV-Vis. The results show that the porous CeO_2 hollow nanospheres composed of small nanoparticles with cubic fluorite structure; the average diameter and wall thickness of the CeO_2 hollow nanospheres were about 400nm and 30 nm respectively; they have a high specific surface area of 76.86 m^2g^{-1} and BJH pore size about 3~5 nm. On the basis of time-dependent experiment, the relevant formation mechanism was proposed. The ceria hollow nanospheres show an excellent adsorption rate about 70% of heavy metal ions at room temperature for Cr(VI) solutions, which is 3 times higher than that of ceria powder.

KEY WORDS metallic materials, ceria hollow nanospheres, hydrothermal method, adsorption capacity

稀土化合物是一类重要的无机材料, 由于独特的4f层电子结构和5d空轨道, 使其具有优异的光、电、磁学性能。二氧化铈(CeO_2)是使用最广泛的稀土金属氧化物之一, 具有N型半导体性质, 且Ce元素存在Ce^{3+}与Ce^{4+}的价态变化, 使其具有良好的储存和释放氧气的能力[1]。近几年已经通过各种方法成功地制备了各种纳米结构的CeO_2, 如纳米颗粒[2]、纳米棒[3]、纳米线[4]、纳米管[5]和纳米空心球[6]等, 纳米空心球因为其独特的中空结构、比表面积大, 在催化

* 国家自然科学基金51273154, 湖北省自然科学基金2011CBD220和武汉工程大学研究生教育创新基金CX2014064资助项目。
2015年8月4日收到初稿; 2015年9月8日收到修改稿。
本文联系人: 江学良, 教授
DOI: 10.11901/1005.3093.2015.440



剂、发光材料和紫外阻隔材料方面的应用研究已被广泛报道[4,6], 然而关于CeO_2空心球吸附性能的报道却比较少。

已经报道的制备CeO_2空心球的方法各有不同, Guo等[7]选用SiO_2凝胶为模板, 六水硝酸铈在SiO_2表面进行热分解制得CeO_2空心球, 该方法制备的CeO_2空心球表现出了很强的紫外吸收能力, 可用作防紫外线材料。Chen等[8]以通过乳液聚合的方法制备的聚苯乙烯(PS)微球作为模板, 制备了单分散、粒径均匀的CeO_2介孔空心球, 其直径约为190 nm, 壁厚约15 nm, 并对其制备机理进行了分析。Wang等[9]用水热合成的碳球为模板制备了尺寸为150nm的CeO_2纳米空心球, 空心球的BET比表面积为144.1m²/g。相对于模板法, 水热合成一步法越来越被人们所关注, 因为其制备工艺简单, 能耗低, 产率高, 但是该方法对反应条件要求高, 产物的形貌与微球的直径很难控制。Liu等[10]用水热法制备了球径为200 nm、壁厚为20~30 nm的介孔-壳结构的CeO_2空心球, 研究了反应过程中聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和H_2O_2的用量对空心球形貌和结构的影响。

本文采用水热法制备CeO_2纳米空心球, 选用PVP作为表面活性剂, 乙二醇的水溶液作为溶剂, 反应生成的前驱体纳米粒子在表面活性剂作用下层层自组装形成实心球, 由Ostwald熟化机理最后形成粒径均一、单分散的空心球。该方法工艺简单, 易操作。制备出的CeO_2纳米空心球对重铬酸钾溶液有良好的吸附效果。

1 实验方法

1.1 实验原料

六水硝酸铈($Ce(NO_3)_3\cdot 6H_2O$, 99.5%), AR, 阿拉丁化学有限公司; 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, K-30), AR, 国药集团化学试剂有限公司; 乙二醇($C_2H_6O_2$), AR, 国药集团化学试剂有限公司; 冰乙酸(CH_3COOH, 99.5%), AR, 国药集团化学试剂有限公司; 甲醇(CH_3OH, 99.5%), AR, 上海振兴化工一厂; 无水乙醇(CH_3CH_2OH, 99.7%), AR, 天津博迪化工有限公司; 氧化铈(CeO_2, 99.99%)粉末, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 去离子水(H_2O), 实验室自制。

1.2 前驱体和CeO_2空心球的制备

取1 g六水硝酸铈, 10 mL去离子水和20 mL乙二醇混合于玻璃烧杯中, 室温下磁搅拌使其混合均匀, 搅拌过程中滴加1 mL冰乙酸, 并将0.8 g PVP缓慢加入到混合溶液中, 使其完全溶解。将混合均匀的溶液转入容积为50 mL的聚四氟乙烯内衬高压反应釜中, 放入烘箱, 180℃反应22 h。反应完成后冷却至室温, 分别用乙醇、甲醇和去离子水离心洗涤两次, 50℃真空干燥, 得到浅灰色粉末前驱体样品。将前驱体粉末在马弗炉中500℃煅烧2 h, 得到浅黄色CeO_2空心球粉末。

1.3 测试与表征

采用Nicolet 6700型傅立叶红外分析测试仪表征前驱体和煅烧后样品的红外吸收光谱。采用JSM-5510LV型扫描电子显微镜和JEM-2100型透射电子显微镜表征空心球样品的形貌结构和尺寸。采用Bruker D8-Advance型X射线衍射仪表征前驱体和煅烧后样品的晶型。用SAM-800型光电子能谱仪对煅烧后的样品进行表面分析。利用TriStar 3000型比表面积及孔径分析仪, 得到液氮温度下CeO_2空心球的BET比表面积和BJH孔径分布。

1.4 吸附实验

取100 mL浓度为100 mg/L的重铬酸钾溶液模拟废水, 用甲酸调节溶液pH值。称取一定量的CeO_2粉末、水热法制备的前驱体样品以及煅烧后的CeO_2空心球分别加入溶液中进行吸附实验。实验过程中始终保持磁力搅拌。定时将一定量的溶液取出, 经离心机离心后取上层清液进行吸光度检测。

采用Agilent 8453型紫外-可见分光光度计, 检测初始溶液的吸光度A_0以及吸附后上层清液的吸光度A_t。采用测定吸收值的方法对溶液的浓度进行定量测定。通过公式(1)计算出吸附率(R)来表示水溶液中Cr(VI)的吸附率。

$$R=\frac{A_0-A_t}{A_0}\times 100\% \tag{1}$$

式中, A_0为Cr(VI)初始溶液的吸光度; A_t为Cr(VI)溶液在t时的吸光度

2 结果与讨论

2.1 FT-IR分析

图1a, b分别为前驱体和500℃煅烧2 h后样品的红外吸收光谱。图1a中位于3483 cm^{-1}处的吸收峰是—OH键的吸收峰, 2928 cm^{-1}对应的是$-CH_2-$、$-CH_3$上的C-H振动吸收峰, 在1563 cm^{-1}和1401 cm^{-1}处对应的是COO^-对称与不对称伸缩振动的吸收峰, 786 cm^{-1}处是金属氢氧化物的特征吸收峰, 位于505 cm^{-1}的吸收峰为Ce-O的特征吸收峰, 故水热反应后生成的前驱体不是纯的CeO_2, 可能还含有氢氧化铈[$Ce(OH)_3$]和乙酸铈[$Ce(CH_3COO)_3$]等物质[1,4]。图1b中位于3482 cm^{-1}和1618 cm^{-1}处的吸收峰为—OH的伸缩振动和弯曲振动吸收峰, 可能是由于样品在保

存过程中吸收了空气中的水分引起。在1382 cm^{-1}处的峰对应的是Ce-O-Ce的伸缩振动峰。位于438 cm^{-1}的吸收峰为Ce-O的伸缩振动峰[11], 与CeO_2的标准红外光谱图比对后相符合, 说明煅烧后所得的产物为较纯的CeO_2[8]。

2.2 XRD分析

图2a, b分别为前驱体样品和煅烧后CeO_2空心球的XRD图谱。从图2a可以看到, 水热法制备的前驱体物质不是纯的CeO_2, 还出现其他物质的衍射峰, 可能是几种物质的混合相, 与红外测试的结果一致(图1a)。从图2b可知, 样品在500℃下煅烧2 h后出现了非常明显的特征衍射峰。在2θ=28.5°、33.1°、47.5°、56.3°有强烈的衍射峰, 分别对应(111)、(200)、(220)、(311)晶面, 与CeO_2的标准衍射卡(JCPDS NO.34-0394)一致, 除此之外还可见(222)、(400)和(331)晶面衍射峰, 由此可以推断出样品是结晶完善的立方萤石结构CeO_2。而且衍射峰尖锐, 无杂峰存在, 所以制得的样品结晶度较高[12-14]。

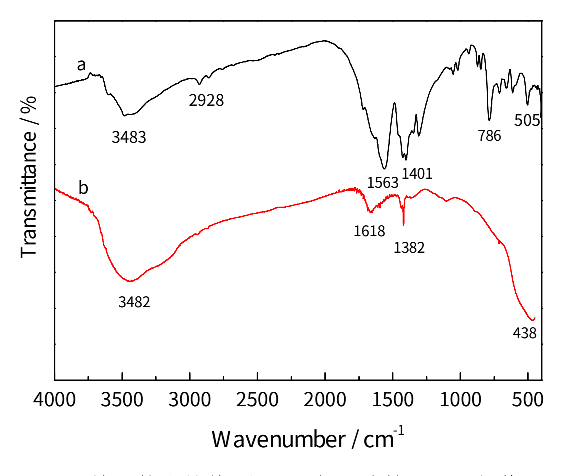


图1 前驱体和煅烧后CeO_2空心球的FT-IR光谱

Fig.1 FT-IR spectra of the precursor (a) and CeO_2 hollow spheres after calcination (b)

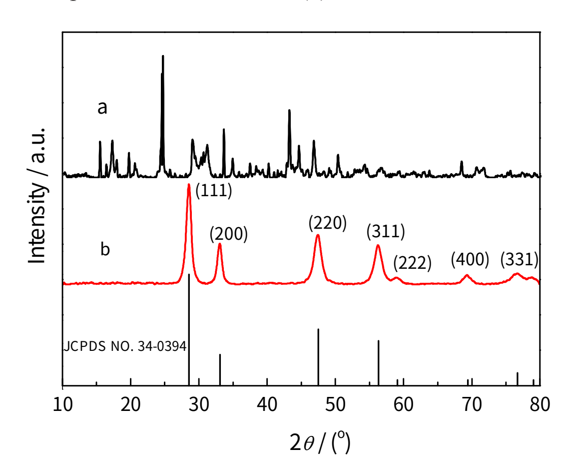


图2 前驱体和煅烧后CeO_2空心球的XRD图谱

Fig.2 XRD spectra of the precursor (a) and CeO_2 hollow spheres (b)

2.3 形貌分析

图3是水热法制备的CeO_2空心球样品的扫描电镜(SEM)和透视电镜(TEM)图。如图3a所示, 通过水热合成法成功地制备了单分散、粒径均一的纳米CeO_2空心球。其空心球的直径约为400 nm, 球形度完好。从图3b可以看到, 样品为中心部分颜色较浅, 而外层环形颜色较深的中空球, 空心部分直径约为340 nm, 空心球的壁厚约为30 nm。

为了研究水热法制备CeO_2空心球的机理, 保持其他的条件不变, 分别观察水热反应时间6, 12, 16, 22 h CeO_2空心球形貌的变化。从图4a, b可以看到, 反应时间为6 h, 制备的微球是单分散、直径350~400 nm的实心球。当反应时间为12 h时, 从图4c, d可以看到, 制备的CeO_2球径增大, 大约在600~700 nm, 球表面没有粘连, 球径比较均匀, 且通过TEM图可以看到制备的微球出现了部分空心结构, 空心部分直径约100 nm。反应时间延长到16 h(图4e, f), 表面出现了很多小的颗粒和粒径不均的小球, 大球的内部颜色较浅, 内部空心部分的直径增大, 但是外部的壁很厚, 而且出现了一些实心的前驱体小球。是由于熟化过程在此阶段开始, 内部的纳米粒子通过孔隙进入到溶液中, 在溶液中再重组形成实心小球[6, 10]。继续增加反应时间到22 h, 从图4g, h可以看到, 制

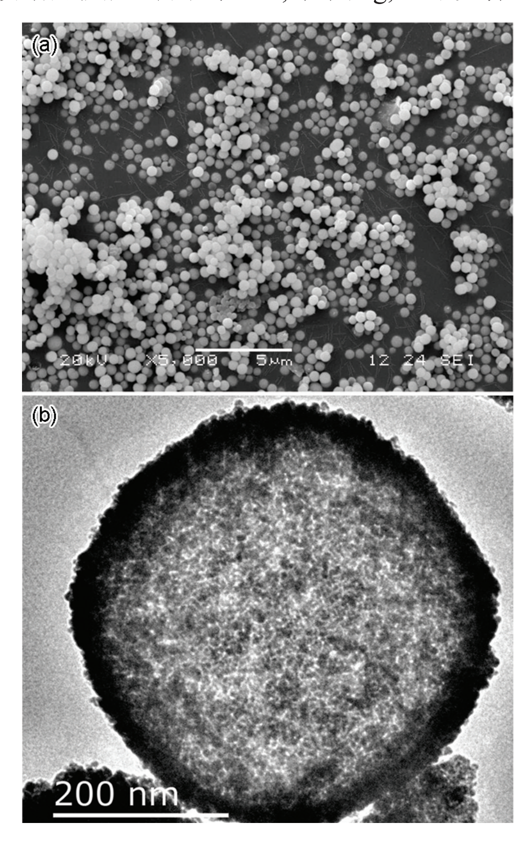
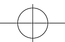


图3 纳米CeO_2空心球的SEM和TEM照片

Fig.3 SEM (a) and TEM (b) images of the obtained ceria hollow spheres

图4 不同反应时间制备的CeO_2样品的SEM和TEM像

Fig.4 SEM and TEM images of the obtained CeO_2 samples collected at different reaction time (a, b) 6 h; (c, d) 12 h; (e, f) 16 h; (g, h) 22 h



备的样品球径均一、单分散、球直径约400 nm, 球中心部分颜色很浅, 外部环形颜色较深, 说明制备的样品为空心球, 球内部空心部分直径约340 nm, 球形比较规整, 球壁厚约30 nm。

2.4 XPS分析

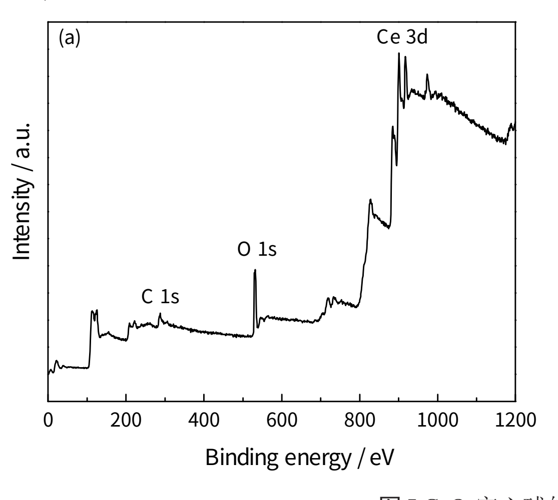
图5a, b分别为CeO_2空心球的XPS宽扫描谱和Ce3d扫描谱。从图5a可以看出, 在XPS全谱中存在Ce3d峰、O1s峰和C1s峰, 除此之外未出现其他元素峰。其中C1s来自用于校正电子结合能的污染碳, 由此证明产物中只存在Ce元素和O元素。图5b是CeO_2空心球的Ce3d谱, 其中, 在884.2 eV和889.8 eV处的峰对应于Ce^{4+}(Ce3d 5/2)的峰位置, 900.6 eV和918.2 eV处的峰对应于Ce^{4+}(Ce3d 3/2)的峰位置, 证明了样品中Ce主要以+4价存在[6, 10, 11]。而在图5a中529.3 eV处出现O的特征峰, 表明样品中的氧为O^{2-}, 进一步证明实验所得产物组成为CeO_2[15]。

2.5 比表面积和孔径分布分析

图6a, b分别为CeO_2空心球的N_2吸附-解吸等温曲线和通过BJH方法计算得到的相对应的孔径分布曲线图。从CeO_2空心球的N_2吸附-解吸等温曲线, 得到CeO_2空心球的BET比表面积为76.86 m^2g^{-1}。图6b为采用BJH方法获得的CeO_2空心球孔径分布曲线, 可以看出CeO_2空心球为介孔结构, 孔径主要分布为3~5 nm, 孔径分布均匀。从图6可知, 水热法制备的CeO_2空心球为比表面积大的介孔材料[14-16]。

2.6 水热法制备CeO_2空心球机理分析

根据已经报道的一些文献, 结合得到的实验数据, 对水热法制备CeO_2纳米空心球的机理进行分析。其机理如图7所示, Ce^{3+}在乙二醇的水溶液中高温高压反应氧化生成CeO_2, 同时Ce^{3+}与水分解出的OH^-以及冰乙酸中CH_3COO^-反应生成$Ce(OH)_3$和$Ce(CH_3COO)_3$等前驱体纳米粒子[1, 4, 8]。溶液中的表面活性剂吸附在前驱体纳米粒子的表面, 由于各向同性生长, 纳米粒子在表面活性剂的作用下层层自组装形成实心球, 因为此时所需的活化能最低[1, 6]。在形成球的过程中, 实心球内部的粒子会比球外部的尺寸小, 结晶度低, 密度也会小, 基于Ostwald熟



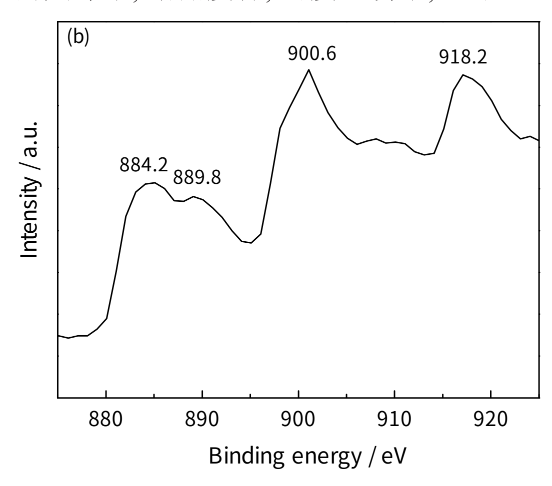
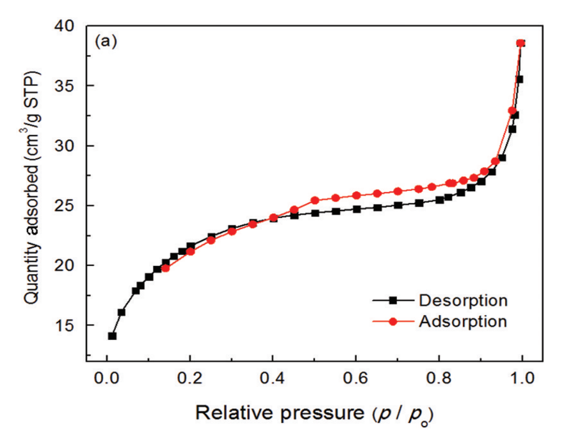


图5 CeO_2空心球的XPS全谱和Ce3d谱

Fig.5 XPS wide spectrum (a) and Ce3d spectrum (b) of CeO_2 hollow nanospheres



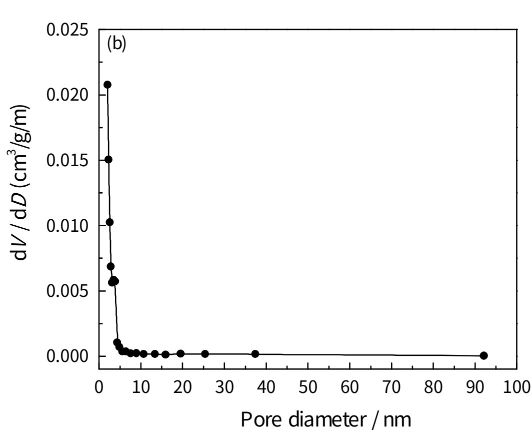
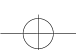


图6 CeO_2空心球的N_2吸附-解吸等温曲线以及BJH孔径分布曲线

Fig.6 N_2 adsorption-desorption isotherm of the CeO_2 hollow spheres (a) and the corresponding BJH pore size distribution curve (b)



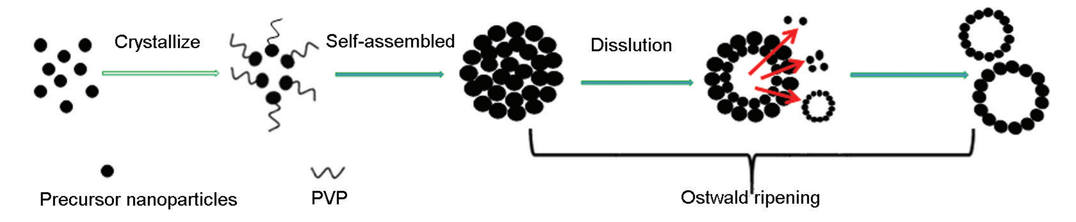


图7 CeO_2纳米空心球的制备原理图

Fig.7 Schematic illustration of the formation of the CeO_2 hollow spheres

化机理, 内部的粒子通过孔隙向球外转移, 就出现了内部中空结构。向外转移的小粒子在溶液中表面活性剂的作用下继续生长再结晶, 经历大量重排, 最后形成内部空心的结构。随着反应时间的延长, 就会形成粒径均一、单分散的纳米空心球[10, 17-19]。经过高温煅烧后处理, 前驱体空心球变成结晶完善, 排列紧密, 纯的立方萤石结构的CeO_2空心球。

2.7 吸附性能研究

由图8可以看出, 吸附作用开始阶段(0~10 min), 对重铬酸钾的吸附效果很明显, 在30 min左右达到吸附平衡。延长吸附时间, 吸附率增加变慢, 再继续延长吸附时间, 吸附率不再增加。对比图8中a, b, c曲线可以看到, CeO_2粉末对重铬酸钾的吸附率在接触300 min后达到21%, 没有煅烧处理的前驱体样品的吸附率大约为23%, 而经过煅烧处理后的CeO_2空心球对重铬酸钾的吸附率可达到70%, 约为CeO_2粉末吸附率的三倍。其机理如Cao等[12]报道, 水热法制备的CeO_2空心球具有比较大的比表面积和有序的介孔结构, 对重铬酸钾具有较强的吸附能力。Shen等[14]和Xu等[20]报道, 经过煅烧处理后得到的CeO_2氧化物表面金属离子拥有较小的配位数, 表现为路易斯酸, 在水溶液中容易与水分子形成配位, 由于水分子的离解性化学吸附, 导致氧化物表面羟基化。同时在水溶液中以阴离子形式存在的Cr(VI)与水合氧化物的正电活性中心产生电性吸附, 表面羟基离子被置换, 生成离子对配合物或络合物, 使得吸附性有非常明显的提升, 从而将重铬酸钾从水中分离、去除, 达到很好的吸附效果。

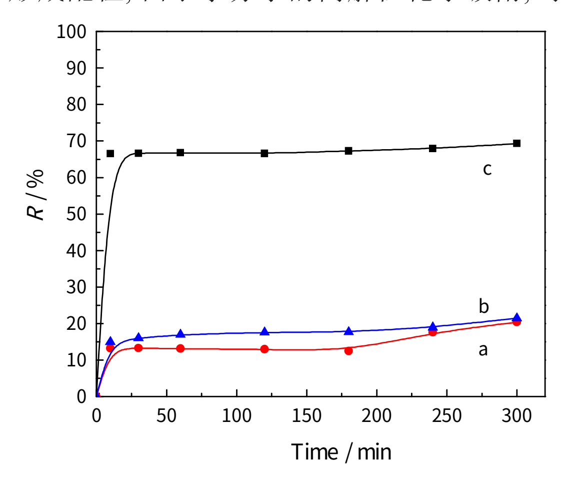


图8 样品在不同时间对Cr(VI)溶液的吸附率曲线

Fig.8 The absorption rate curve of Cr(VI) solutions at different time (a) CeO_2 powder, (b) the precursor, and (c) CeO_2 hollow spheres

3 结 论

通过水热法成功地制备了单分散、粒径均一的CeO_2空心球, 空心球的直径约400 nm, 壁厚约30 nm。水热法制备工艺简单, 原料简单易得, 产物为纯净立方萤石结构的介孔CeO_2空心球。由于较大的比表面积和多孔的结构, 以及CeO_2与重金属离子的静态电吸引和离子交换, 使得CeO_2空心球对重铬酸钾溶液的吸附率达到70%, 约为CeO_2粉末的3倍。

参 考 文 献

1 M. K. Devaraju, X. W. Liu, S. Yin, T. Sato, A rapid solvothermal synthesis of cerium oxide hollow spheres and characterization, Journal of Solid State Chemistry, **194**, 43(2012)

2 J. J. Wei, S. P. Wang, S. M. Sun, Z. J. Yang, Y. Z. Yang, Formation of catalytically active CeO_2 hollow nanoparticles guided by oriented attachment , Materials Letters, **84**(1), 77(2012)

3 T. X. T. Sayle, M. Cantoni, U. M. Bhatta, S. C. Parker, S. R. Hall, G. Möbus, M. Molinari, D. Reid, S. Seal, D. C. Sayle, Strain and architecture-tuned reactivity in ceria nanostructures; enhanced catalytic oxidation of CO to CO_2, Chemistry of Materials, **24**(10), 1811 (2012)

4 M. K. Devaraju, S. Yin, T. Sato, Morphology control of cerium oxide particles synthesized via a supercritical solvothermal method , ACS Applied Materials & Interfaces, **1**(11), 2694(2009)

5 J. H. Fang, Z. Y. Cao, D. S. Zhang, X. Shen, W. Z. Ding, L. Y. Shi, Preparation and CO conversion activity of ceria nanotubes by carbon nanotubes templating method , Journal of Rare Earths, **26**(2), 153(2008)

6 Z. J. Yang, D. Q. Han, D. G. Ma, H. Liang, L. Liu, Y. Z. Yang, Fabrication of monodisperse CeO_2 hollow spheres assembled by nano-octahedra, Crystal Growth & Design, **10**(1), 291(2010)

7 Z. Y. Guo, F. F. Jian, F. L. Du, A simple method to controlled synthesis of CeO_2 hollow microspheres , Scripta Materialia, **61**(1), 48 (2009)

8 Y. Chen, J. X. Lu, Facile fabrication of porous hollow CeO_2 micro-

spheres using polystyrene spheres as templates, Journal of Porous Materials, **19**(3), 289(2012)

9 S. R. Wang, J. Zhang, J. Q. Jiang, R. Liu, B. L. Zhu, M. J. Xu, Y. Wang, J. L. Cao, M. Y. Li, Z. Y. Yuan, S. M. Zhang, W. P. Huang, S. H. Wu, Porous ceria hollow microspheres: synthesis and characterization , Microporous and Mesoporous Materials, **123**(1), 349 (2009)

10 X. F. Liu, H. X. Yang, L. Han, W. Liu, C. Zhang, X. Y. Zhang, S. P. Wang, Y. Z. Yang, Mesoporous-shelled CeO_2 hollow nanospheres synthesized by a one-pot hydrothermal route and their catalytic performance , Cryst. Eng. Comm., **15**(38), 7769(2013)

11 J. Zhou, L. Xu, J. L. Sun, D. P. He, H. Jiao, Yolk－shell Au@CeO_2 microspheres: synthesis and application in the photocatalytic degradation of methylene blue dye, Surface and Coatings Technology, **271**(15), 119(2015)

12 C. Y. Cao, Z. M. Cui, C. Q. Chen, W. G. Song, W. Cai, Ceria hollow nanospheres produced by a template-free microwave-assisted hydrothermal method for heavy metal ion removal and catalysis , The Journal of Physical Chemistry C, **114**(21), 9865(2010)

13 D. E. Zhang, Q. Xie, M. Y Wang, X. B. Zhang, S. Z. Li, G. Q. Han, A. L. Ying, A. M. Chen, J. Y. Gong, Z. W. Tong, O/W/O double emulsion-assisted synthesis and catalytic properties of CeO_2 hollow microspheres , Solid State Sciences, **12**(9), 1529(2010)

14 G. L. Shen, H. D. Liu, Q. Wang, Z. Wang, Y. F. Chen, Self-template hydrothermal synthesis of CeO_2 hollow nanospheres , Journal of Nanoparticle Research, **14**(6), 1(2012)

15 Z. J. Yang, J. J. Wei, H. X. Yang, L. Liu, H. Liang, Y. Z. Yang, Mesoporous CeO_2 hollow spheres prepared by Ostwald Ripening and their environmental applications , European Journal of Inorganic Chemistry, **2010**(21), 3354(2010)

16 Z. J. Yang, L. Liu, H. Liang, H. X. Yang, Y. Z. Yang, One-pot hydrothermal synthesis of CeO_2 hollow microspheres , Journal of Crystal Growth, **312**(3), 426(2010)

17 Y. Jiao, F. F. Wang, X. M. Ma, Q. H. Tang, K. Wang, Y. M. Guo, L. Yang, Facile one-step synthesis of porous ceria hollow nanospheres for low temperature CO oxidation, Microporous and Mesoporous Materials, **176**, 1(2013)

18 K. Shen, F. X. Liang, J. G. Liu, X. Z. Qu, C. L. Zhang, J. L. Li, Q. Wang, W. Wei, Y. F. Lu, Z. Z. Yang, Inward template synthesis of intact hollow spheres , Polymer, **52**(20), 4418(2011)

19 G. Z. Chen, F. F. Zhu, X. Sun, S. X. Sun, R. P. Chen, Benign synthesis of ceria hollow nanocrystals by a template-free method, Cryst. Eng. Comm., **13**(8), 2904(2011)

20 W. H. Xu, J. Wang, L. Wang, G. P. Sheng, J. H. Liu, H. Q. Yu, X. J. Huang, Enhanced arsenic removal from water by hierarchically porous CeO_2-ZrO_2 nanospheres: role of surface- and structure-dependent properties, Journal of Hazardous Materials, **260**, 498 (2013)